

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109567

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/06

(21)Application number : 2001-
298873

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : ENDO HIDEO
IMOTO HARUJI
MATSUNAMI TAIZO

(54) SEPARATOR FOR CLOSED LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a closed lead storage battery enabled to have excellent mechanical strength and short-circuit preventing function with small average pore diameter by applying polyethylene separator manufacturing technology based on an extrusion/extraction molding method recently popularized in the field of open type lead storage battery.

SOLUTION: For a separator for a closed lead storage battery made of acid resistant thermoplastic resin, inorganic powder, and a plasticizer contained by 1-15 mass%, the thickness keeping ratio and the porosity under the pressure of 49 kPa against the pressure of 20 kPa are 80-90% and 70-90% respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109567

(P2003-109567A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P 5 H 0 2 1

10/06

10/06

Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-298873(P2001-298873)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号

(72) 発明者 遠藤 秀夫

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
垂井事業所内

(72) 発明者 井本 春二

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
垂井事業所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 開放型鉛蓄電池で近年一般化した押出成形・抽出法に基づくポリエチレンセパレータの製造技術を応用することにより、セパレータの機械的強度に優れ、平均細孔径が小さく短絡防止機能に優れる、密閉型鉛蓄電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 耐酸性の熱可塑性樹脂、無機粉体及び可塑剤より構成され、前記可塑剤を1～15質量%含有する密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、該セパレータの20kPa加圧時に対する49kPa加圧時の厚さ保持率が80～90%で、空隙率が70～90%であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐酸性の熱可塑性樹脂、無機粉体及び可塑剤より構成され、前記可塑剤を 1～15 質量%含有する密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、該セパレータの 20 kPa 加圧時に対する 49 kPa 加圧時の厚さ保持率が 80～90%で、空隙率が 70～90%であることを特徴とする密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 2】 セパレータ厚さが 0.2～0.5 mmであることを特徴とする請求項 1 に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂で無機粉体はシリカ微粉が主体であることを特徴とする請求項 1 に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 4】 可塑剤がプロセスオイルであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量は、少なくとも 30 万であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液の保持性と極板との密着性及び耐短絡性に優れた耐酸性の薄手の密閉型鉛蓄電池用セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐短絡性に優れた密閉型鉛蓄電池用セパレータとして、ガラス繊維と無機粉体で構成したものや、ガラス繊維、合成繊維及び無機粉体で構成したものが知られている。例えば、特開昭 58-206046 号公報には、二酸化珪素粒子を保持したガラス繊維もしくは合成繊維からなるセパレータが開示されている。また、特開昭 61-269852 号公報には、平均直径 1.0～5.0 μm の含アルカリ珪酸塩ガラスを主体とする繊維と、比表面積 100 m^2/g 以上のシリカを主体とする粉末を、このシリカ粉末量がセパレータ重量の 40 質量%となるように湿式混抄し、ガラス繊維の空隙に粉末粒子を介在させて孔径を微細化すると共に、繊維同士または繊維と粉末粒子とを、主として抄造の際に生じる水ガラス状物質によって相互に結合するようにした密閉型鉛蓄電池用セパレータが開示されている。さらに、特開平 6-176749 号公報には、ポリオレフィン系合成パルプ、ガラス繊維、合成繊維及び無機粉体を配合し、混抄した鉛蓄電池用セパレータが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のセパレータは、その厚さを 0.5 mm 以下とした場合において、引張強さに代表される機械的強度が弱いことや無機粉体の脱落等により、電池組立作業で支障を来すため生産数量が少ない特殊な用途以外では使用されていない状況であつ

た。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、上記の問題点を解決するために、開放型鉛蓄電池で近年一般化した押出成形・抽出法に基づくポリエチレンセパレータの製造技術を応用したもので、該セパレータの機械的強度に優れる点と平均細孔径が小さく短絡防止機能に優れる点を継承し、密閉型鉛蓄電池に適するように極板の厚さ変化に対する追従性の向上と電解液保持量確保のために空隙率を高めたものである。即ち、耐酸性の熱可塑性樹脂、無機粉体及び可塑剤より構成され、可塑剤を 1～15 質量%含有する密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、該セパレータの 20 kPa 加圧時に対する 49 kPa 加圧時の厚さ保持率が 80～90%で、空隙率が 70～90%であることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、前記のように耐酸性の熱可塑性樹脂、無機粉体及び可塑剤により構成され、可塑剤を 1～15 質量%含有する組成物を押出・成形した後延伸処理を施し、次いで、該可塑剤を有機溶媒を用いて抽出することで得た微多孔質シートであり、該シートの 20 kPa 加圧時に対する 49 kPa 加圧時の厚さ保持率を 80～90%とし、空隙率を 70～90%とすることで密閉型鉛蓄電池に適した本発明のセパレータを得ることができる。また、該セパレータの材料構成条件は、耐酸性の熱可塑性樹脂が 10～40 質量%、無機粉体が 60～90 質量%及び可塑剤が 1～15 質量%の範囲が好ましい。なお、熱可塑性樹脂は 10 質量%未満、或いは、無機粉体が 90 質量%を超えると強度が著しく低下するため好ましくない。

【0006】前記耐酸性の熱可塑性樹脂としては、重量平均分子量として少なくとも 30 万を有するポリオレフィン系樹脂が好ましく、更に、好ましくは少なくとも 100 万の重量平均分子量を有する超高分子量ポリエチレンである。尚、重量平均分子量が 30 万未満の場合は、機械的強度が不足し、酸化に対する耐性が低下するため好ましくない。

【0007】前記耐酸性の無機粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、珪藻土、タルク、マイカ等の耐酸性無機微粉体の中より選択されるが、不純物が少なく、耐酸性に優れる点でシリカ微粉が好ましい。

【0008】また、前記可塑剤としては、フタル酸ジオクチルに代表されるフタル酸エステルやパラフィン系及びナフテン系のプロセスオイルが適するが、環境負荷が小さい点よりプロセスオイルが好適である。該可塑剤抽出後のセパレータに対する付着量は、1～15 質量%が好ましく、15 質量%を超えると電気抵抗が高くなり、好ましくない。

【0009】なお、前記材料以外に電解液に対する濡れ

性を向上させるためにアニオン系の界面活性剤や酸化防止剤、着色剤、滑剤のような添加物を使用することができる。

【0010】一方、該セパレータは、密閉型鉛蓄電池に適したものとするため、20kPa加圧時に対する49kPa加圧時の厚さ保持率を80～90%、空隙率を70～90%とすることを特徴とするが、該特性をセパレータに付与するために、原料配合段階で無機粉体量、可塑剤量が前記材料構成条件の範囲より適宜選択され、更に、押出成形後のシートを延伸処理する際の延伸倍率を調整することにより達成される。

【0011】該セパレータの厚さは、0.2～0.5mmであることを特徴とし、0.5mmを超える厚さに対しても適用可能であるが、この領域は、微細ガラス繊維セパレータで対応可能な領域であるため本発明のセパレータを密閉型鉛蓄電池に適用する優位性が失われる。また、0.05mm～0.2mmの厚さに対しても本発明のセパレータは適用可能であり、電池の今後の薄型化の開発に応じた適用も容易である。

【0012】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例を比較例及び従来例とともに説明する。

【0013】（実施例1）重量平均分子量が100万の超高分子量ポリエチレン樹脂20部（質量部、以下同じ）、BET法による比表面積が200m²/g、二次粒子径が10μmのシリカ微粉80部及びプロセスオイル160部より成る組成物を押出成形法でシート化した後、一軸延伸機を用いて1倍の延伸処理を施した。次いで、トリクロロエチレンを用いて該シート中のプロセスオイルを抽出して厚さ0.3mm、プロセスオイル含有量が2質量%の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

【0014】（実施例2）重量平均分子量が100万の超高分子量ポリエチレン樹脂40部、BET法による比表面積が200m²/g、二次粒子径が10μmのシリカ微粉60部及びプロセスオイル120部より成る組成物を押出成形法でシート化した後、一軸延伸機を用いて1倍の延伸処理を施した。次いで、トリクロロエチレンを用いて該シート中のプロセスオイルを抽出して厚さ0.3mm、プロセスオイル含有量が5質量%の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

【0015】（実施例3）重量平均分子量が50万の超高分子量ポリエチレン樹脂20部、BET法による比表面積が200m²/g、二次粒子径が10μmのシリカ微粉80部及びプロセスオイル160部より成る組成物を押出成形法でシート化した後、一軸延伸機を用いて1倍の延伸処理を施した。次いで、トリクロロエチレンを用いて該シート中のプロセスオイルを抽出して厚さ0.3mm、プロセスオイル含有量が13質量%の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

【0016】（比較例1）重量平均分子量が100万の超高分子量ポリエチレン樹脂20部、BET法による比表面積が200m²/g、二次粒子径が10μmのシリカ微粉80部及びプロセスオイル160部より成る組成物を押出成形法でシート化した後、一軸延伸機を用いて延伸処理を施した。次いで、トリクロロエチレンを用いて該シート中のプロセスオイルを抽出して厚さ0.3mm、プロセスオイル含有量が20質量%の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

10 【0017】（比較例2）重量平均分子量が100万の超高分子量ポリエチレン樹脂20部、BET法による比表面積が200m²/g、二次粒子径が10μmのシリカ微粉80部及びプロセスオイル160部より成る組成物を押出成形法でシート化した後、トリクロロエチレンを用いて該シート中のプロセスオイルを抽出して厚さ0.3mm、プロセスオイル含有量が5質量%の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

20 【0018】（従来例1）平均繊維径0.7μmの耐酸性ガラス繊維80部と比表面積が200m²/gのシリカ微粉20部を水流型分散機を用いて混合分散させた後、硫黄を添加して水のpHを3とし、次いで、分子量100万のカオチン性アクリルアミド0.2部を含む水溶液を添加し、10分間混合して抄紙用スラリーを得た。次いで、該スラリーを用いて抄造・乾燥を行い厚さ0.3mmの密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

30 【0019】実施例1～3、比較例1、2及び従来例1によって得た密閉型鉛蓄電池用セパレータの特性測定結果を表1に示す。実施例1～3の本発明のセパレータは、耐酸性の重量平均分子量30万以上の超高分子量ポリエチレン樹脂と、シリカ微粉及び1～15質量%のプロセスオイルより構成した密閉型鉛蓄電池用セパレータであり、該セパレータの20kPa加圧時に対する49kPa加圧時の厚さ保持率を80～90%に、空隙率を70～90%としたことにより、引張強さが強く、平均細孔径が前記従来の微細ガラス繊維セパレータに対して1、2割程度と小さく優れた結果を示しており、更に、密閉型鉛蓄電池用セパレータに必要な圧縮時相対厚さと空隙率は、前記従来の微細ガラス繊維セパレータと同レベルの特性となっている。一方、比較例1のセパレータは、プロセスオイルの付着量が20質量%であるため電気抵抗が高く、比較例2のセパレータは、製造時に延伸処理を施していないため空隙率が60%と低いことから電気抵抗が高い結果を示す。なお、押出成形・抽出法によるセパレータは全て電池組立時に無機粉体の脱落は無く、本実施例のセパレータが無機粉体の脱落防止に対して優れていることを示している。

【0020】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	従来例1
配合	超高分子量PE(質量部)	20	20	20	20	80
	シリカ微粉(質量部)	80	80	80	80	—
	プロセスオイル(質量部)	120	120	120	120	—
	0.7 μ mガラス繊維(質量部)	—	—	—	—	20
特性	延伸処理	有り	有り	有り	無し	—
	厚さ(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	プロセスオイル付着量(%)	0	5	13	20	5
	電気抵抗($\Omega \cdot 100\text{cm}^2/\text{枚}$)	0.0003	0.0003	0.0004	0.0007	0.0013
	引張強さ(N/10mm)	5	7	8	7	8
	最大細孔径(μm)	<1	<1	<1	<1	14
	平均細孔径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	3
	空隙率(%)	85	84	81	75	60
	圧縮時相対厚さ(%)	83	85	85	88	98
電池組立時の無機粉体の脱落		無し	無し	無し	無し	少しあり

注)

プロセスオイル付着量(%)：ヘキサン抽出後の重量減少をパーセントで示した値

電気抵抗($\Omega \cdot 100\text{cm}^2/\text{枚}$)：SBA4501

引張強さ(N/10mm)：SBA4501に準ずる

最大細孔径(μm)：最大気泡圧法に基づく孔径平均細孔径(μm)：水銀圧入法に基づく平均細孔径空隙率(%)：(空隙容積/セパレータ容積) \times 100

圧縮時相対厚さ(%)：荷重20kPa時のセパレータ厚さを100%とした場合の荷重49kPa時の厚さを百分率で示した値

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、押出成形・抽出法に基づくポリエチレンセパレータの製造技術を応用したもので、該セパレータの機械的強度に優れる点と平均細孔径が小さく短絡防止機能に優れる点を継承し、密閉型鉛蓄電池に適するように極板の厚さ変化に対する追従性の向上と電解液保持量確保のために空隙率を高めたものである。即ち、耐酸性の熱可塑性樹脂、無機粉体及び可塑剤より構成され、可塑剤を1～15質量%含有する密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、該セパレータの20kPa加圧時に対する49kPa加圧時の厚さ保持率を80～90%に、空隙率を70～90%としたことにより、セパレータ厚さを0.2～0.5mmとしても電池組立作業に必要な機械的強度を確保することができ、しかも、無

機粉体の脱落も生じないことから電池組立作業性の向上を図ることができる。一方、セパレータ特性面では、従来の微細ガラス繊維セパレータに比較して厚さが極端に薄い0.2～0.5mmであるにも拘わらず平均細孔径が従来のセパレータに対して1、2割程度であるため、短絡防止性が優れており、しかも、20kPa加圧時に対する49kPa加圧時の厚さ保持率が80～90%で空隙率も70～90%と前記従来のセパレータと同レベルまで高めたことにより密閉型鉛蓄電池に適用可能となったものである。しかも、前記従来の微細ガラス繊維から成るセパレータではこれまで強度が弱いために対応が困難であった厚さ0.5mm以下の領域に対して適用できるだけでなく、平均細孔径が小さいため短絡防止機能に優れることから電池寿命延長の効果を有するため産業上の利用価値は高い。

フロントページの続き

(72)発明者 松波 泰三

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
社垂井事業所内

Fターム(参考) 5H021 EE02 EE04 EE22 EE23 EE31
HH01 HH02 HH03 HH06 HH07
5H028 AA01 AA05 EE05 EE06 EE08
HH00 HH01 HH05 HH09